



(19)

(11) Publication number:

09143420 A

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 08229117

(51) Int'l. Cl.: C09D127/12 C09D183/04

(22) Application date: 29.08.96

(30) Priority: 21.09.95 JP 07243228	(71) Applicant: ASAHI GLASS CO LTD HITACHI CHEM CO LTD
(43) Date of application publication: 03.06.97	(72) Inventor: YOKOZUKA TOSHISUKE SERITA AYA AOSAKI KOU MATSUKURA IKUO NARITA TAKENORI MORISHIMA HIROYUKI UCHIMURA SHUNICHIRO
(84) Designated contracting states:	(74) Representative:
<b>(54) RESIN COMPOSITION HAVING LOW DIELECTRIC CONSTANT</b>	

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition containing a resin and a partial hydrolytic condensation product of an alkoxy silane, having remarkably improved mechanical properties at high temperature, giving a uniform coating film and suitable for semiconductor element, etc.

**SOLUTION:** The objective composition contains (A) 100 pts.wt. of a resin having a functional group in the molecule and soluble in a solvent and (B) preferably 3-400 pts.wt. of a compound of the formula, R<sub>1</sub>mR<sub>2</sub>nSi(OH)<sub>4-m-n</sub> (R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each a non-hydrolyzable group; R<sub>3</sub> is an alkyl; (m) and (n) are each an integer of 0-3 to satisfy the formula, 0≤m+n≤3) and gives a coating film having a dielectric constant of ≤3. Preferably, the elastic modulus of the coating film is larger than that of the component A at ≥200° C, the composition further contains (C) a coupling agent and the component A is a fluoro resin containing a functional group in the molecule and having a fluorine-containing alicyclic structure or a fluorine-containing aliphatic structure on the main chain.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-143420

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl. <sup>®</sup> C 09 D 127/12 183/04	識別記号 P F J PMU	序内整理番号 F I C 09 D 127/12 183/04	技術表示箇所 P F J PMU
--	----------------------	--	------------------------

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L. (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平8-229117
(22)出願日	平成8年(1996)8月29日
(31)優先権主張番号	特願平7-243228
(32)優先日	平7(1995)9月21日
(33)優先権主張国	日本 (J P)

(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72)発明者	横塚 俊亮 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者	芹田 紋 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低誘電率樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】特に高温域での機械的特性が改善された低誘電率樹脂膜を形成できる低誘電率樹脂組成物を得る。  
【解決手段】(a)官能基を分子内に有し、かつ溶剤に可溶な樹脂および(b)アルコキシラン類の部分加水分解縮合物を含む低誘電率樹脂組成物であって、この組成物より形成した塗膜の比誘電率が3以下である低誘電率樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】以下の(a)および(b)を含む低誘電率樹脂組成物であって、この組成物より形成した塗膜の比誘電率が3以下であることを特徴とする低誘電率樹脂組成物。

(a) 官能基を分子内に有し、かつ溶剤に可溶な樹脂。  
(b) 式R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、S i (OR<sup>3</sup>)<sub>m-n</sub> (式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または相異なる非加水分解性基、R<sup>3</sup>はアルキル基、mおよびnは0≤m+n≤3を満たす0~3の整数)で表されるアルコキシシラン類の部分加水分解縮合物。

【請求項2】200°C以上の温度において、請求項1の組成物より形成した塗膜の弾性率が、樹脂(a)の弾性率以上である請求項1の組成物。

【請求項3】樹脂(a)100重量部に対する部分加水分解縮合物(b)の割合が3~400重量部である請求項1または2の組成物。

【請求項4】カップリング剤(c)を含む請求項1の組成物。

【請求項5】樹脂(a)と部分加水分解縮合物(b)がカップリング剤(c)を介して架橋した反応物を含む請求項1の組成物。

【請求項6】樹脂(a)の官能基が、部分加水分解縮合物(b)またはカップリング剤(c)と架橋反応しうる基である請求項1の組成物。

【請求項7】樹脂(a)が、官能基を分子内に有しあつ主鎖に含フッ素脂肪族環構造または含フッ素脂肪族構造を有するフッ素樹脂である請求項1~6のいずれかの組成物。

【請求項8】部分加水分解縮合物(b)がテトラアルコキシシラン類の部分加水分解縮合物および含フッ素アルコキシシラン類の部分加水分解縮合物から選ばれる少なくとも1種である請求項1~7のいずれかの組成物。

【請求項9】請求項1~8のいずれかの組成物により形成された塗膜を有する物品。

【請求項10】塗膜が、半導体素子バッファコート膜、半導体素子バッシベーション膜、半導体素子層間絶縁膜、半導体素子α線遮蔽膜または多層配線板層間絶縁膜である請求項9の物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温域における機械的特性が改善された低誘電率樹脂膜を形成できる低誘電率樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子または多層配線板の微細化、高集積化、高密度化が進むにつれて、信号伝搬遅延時間の短縮に寄与する誘電率の低い絶縁材料が求められている。半導体素子バッファコート膜、半導体素子バッシベーション膜、半導体素子層間絶縁膜、半導体素子

α線遮蔽膜、または多層配線板層間絶縁膜として現在広く使われているのは、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、ポリイミド樹脂などであるが、比誘電率εはそれぞれ4~5、7~9、3、5~4程度であり、3以下であるような材料が切望されている。

【0003】特にフッ素樹脂は、低誘電率であるだけでなく、高耐熱性、高耐薬品性などの優れた特性を有するために、開発が盛んである。

【0004】一般に脂肪族系のフッ素樹脂は溶剤に不溶であるためにコーティングによる均一な薄膜形成は困難であったが、特開昭63-238111、特開昭63-260932、米国特許4754009に見られるように特殊な含フッ素溶剤に溶解する主鎖に脂肪族環構造を有するフッ素樹脂(比誘電率ε:2.0~2.1)が開発されている。その他にも特開平2-48579、特開平7-76644に見られるように、カルボン酸基またはスルホン酸基を分子内に有するフッ素樹脂が、アルコールなどの溶剤に溶解することが知られている。

【0005】主鎖に脂肪族環構造を有するフッ素樹脂は、比誘電率が低い、吸水性がない、または金属の膜中の拡散がないといった特徴を活かして、半導体素子の保護膜用途への応用が欧州特許0393682に、マルチ・チップ・モジュール(MCM)などの多層配線板の絶縁膜用途への応用が特開平5-283827に記載されている。

【0006】また、その他の低誘電率フッ素樹脂として、特開昭60-104129、特開平3-282874などに記載されている含フッ素ポリイミド樹脂(ε:2.2~2.8)、米国特許5115082などに記載されている含フッ素ポリ(アリーレンエーテル)樹脂(ε:2.4~2.6)、米国特許5364917などに記載されているバーフルオロシクロブタン環含有樹脂(ε:2.4~2.5)、および米国特許5405677などに記載されている含フッ素芳香族系樹脂(ε:2.1~2.5)などが開発されている。

【0007】しかし、これらフッ素樹脂は一般に、ガラス転移温度が50~250°C程度であり、特に高温域において機械的に柔らかい、すなわち弾性率が小さく、線膨張係数αが50~100 ppm/°C程度と大きい。半導体素子または多層配線板は、配線金属(線膨張係数α:20 ppm/°C程度)や他の無機系絶縁膜(α:0.5~5 ppm/°C程度)との複合体であり、その製造工程および実装工程において、200~450°Cの高温に曝される。したがって、フッ素樹脂の低いガラス転移温度、高温域での小さい弾性率、および高い線膨張係数は、素子または配線板の信頼性低下を防止する観点から、フッ素樹脂が本用途へ適用される際の大きな妨げとなっていた。

【0008】半導体・集積回路技術シンポジウム講演論文集pp66,vol.48(1995)などに記載されているように、

樹脂の分子骨格を改良することにより、ガラス転移温度が350°C程度の樹脂も開発されているが、330°C程度の温度から弾性率の急激な低下が見られ、かつ線膨張係数は7.0~8.0 ppm/°Cと全く改善されておらず、さらなる改良が求められていた。

【0009】また、フッ素樹脂の機械的特性の改善方法として、無機微粒子粉体を混合する方法が特開昭63-259907にて公知である。しかし、この方法では、無機微粒子の一次粒径が0.1 μm以下のものを製造するのはきわめて困難であり、かつ一次粒径が小さなものを使用したとしても、粒子同士の付着が起こりやすいため、0.1 μm~数 μm厚の均一な塗膜を得るのは実質上不可能である。

【0010】また、よりミクロな無機微粒子をフッ素樹脂に混合する方法として、含フッ素溶剤を用いた無機微粒子のオルガノゾルをフッ素樹脂溶液に配合した溶液組成物が、特開平7-112126にて公知である。しかし、この方法では、均一な溶液を得るためにオルガノゾルの含フッ素表面処理剤での表面処理が必須であり、かつ該表面処理を行っても、形成された塗膜においてフッ素樹脂と無機成分の親和性が必ずしも充分でない。このため、機械的強度が小さく、また無機成分が表面にブリードアウトすることがあるという問題があった。

【0011】フッ素樹脂以外の低誘電率材料としては、ポリキノリン樹脂(ε: 2.8)、Journal of Electronic Materials, pp819, vol.23(1994)などに記載されているポリ(ベンゾシクロブテン)樹脂(ε: 2.6)、エレクトロニクス実装技術pp36, vol.11(1995)などに記載されているアモルファスピリオレフィン樹脂(ε: 2.2~2.4)などが開発されている。しかし、これらの樹脂も、前述のフッ素樹脂と同じように、特に高温域での弾性率が小さく、線膨張係数が大きいといった問題があり、その改良が望まれていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低誘電率樹脂の良好な電気特性を可能なかぎり保持しつつ、特に高温域において機械的に柔らかい、すなわち弾性率が小さい、または線膨張係数が大きいといった短所を改善し、かつ均一な塗膜を形成できるコーティング用組成物などとして好適な低誘電率樹脂組成物の提供を目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の(a)および(b)を含む低誘電率樹脂組成物であって、この組成物より形成した塗膜の比誘電率が3以下であることを特徴とする低誘電率樹脂組成物である。

(a) 官能基を分子内に有し、かつ溶剤に可溶な樹脂。  
(b) 式R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、S i (OR<sup>3</sup>)<sub>m+n</sub> (式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または相異なる非加水分解性基、R<sup>3</sup>はアルキル基、mおよびnは0≤m+n≤3を満たす0~3の整数)で表されるアルコキシラン類の部分加水分解

縮合物。

【0014】本低誘電率樹脂組成物より形成された塗膜は、アルコキシラン類の部分加水分解縮合物(b)の硬化物と特定の樹脂(a)とが均一に複合された比誘電率が3以下のものである。樹脂(a)と部分加水分解縮合物(b)の硬化物は、少なくとも一部分が直接に、または後述のカップリング剤(c)を介して、化学反応または水素結合により架橋反応されている。

【0015】半導体素子は、微細化、高集積化、高密度化が進んでおり、それにつれて層間絶縁膜、パッシベーション膜、バッファコート膜、またはα線遮蔽膜などの絶縁膜に由来する信号の伝搬遅延、ノイズの低減が課題となってきている。これらの課題を解決するためには絶縁膜として比誘電率の低い膜を適用するのが効果的であり、例えば層間絶縁膜に求められる比誘電率は、設計ルール(回路の最小寸法)0.25 μ素子では3程度、設計ルール0.18 μ素子では2.8程度、設計ルール0.13 μ素子では2.4程度、設計ルール0.1 μ素子では2.1程度である。

【0016】また、多層配線板などの回路基板においても、微細化、高密度化、信号の高周波数化が進むにつれて、絶縁膜に由来する信号の伝搬遅延、ノイズを低減する必要があり、半導体素子と同様に低誘電率絶縁膜の適用が効果的である。

【0017】比誘電率の低い絶縁材料としては、フッ素樹脂などの樹脂材料があるが、比誘電率を低くするには、本質的に、分子分極が小さい、または密度が小さいなどの特性を有する必要がある。これらの特性は、樹脂分子間の相互作用を小さくする方向に働くため、低誘電率樹脂は、一般的に高温での弾性率が小さい、または線膨張係数が大きいなど、機械特性に劣ったものが多く、半導体素子や多層配線板などに適用する際の欠点となる。

【0018】半導体素子または多層配線板は、配線金属(α: 2.0 ppm/°C程度)や他の無機系絶縁膜(α: 0.5~5 ppm/°C程度)との複合体であり、その製造工程および実装工程において、200~450°Cの高温に曝される。したがって、絶縁膜の200°C以上の温度での弾性率(荷重下での変形の程度)が小さいと、膜の変形または流動が起こり、素子または多層配線板の製造歩留りを低下させる。また、絶縁膜の線膨張係数が大きいと、配線金属や他の無機系絶縁膜の線膨張係数との不一致による熱ストレスにより、塗膜にクラックが発生して製造歩留りを低下させたり、半導体素子または多層配線板の長期信頼性を低下させる。

【0019】本発明は、半導体素子または多層配線板の製造歩留りや長期信頼性を損なわず、かつ微細化、高密度化、高集積化を達成するのに不可欠な比誘電率3以下を同時に満たす塗膜を形成できる低誘電率樹脂組成物を提供する。本発明の低誘電率樹脂組成物により形成され

た塗膜は、低誘電率樹脂と、部分加水分解縮合物（b）の硬化物を均一に複合化されており、樹脂の電気特性をできるかぎり維持したまま、高温での弾性率、線膨張係数などの機械的特性を向上させうる。

【0020】本発明における樹脂（a）分子中の官能基は、部分加水分解縮合物（b）または後述のカップリング剤（c）と架橋反応しうる基であることが好ましい。

【0021】樹脂（a）分子中の官能基としては、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基などのカルボン酸誘導体基、スルホン酸エステル基、スルホン酸アミド基などのスルホン酸誘導体基、水酸基、カルボキシリ基、スルホン酸基、ニトリル基、マレイミド基、アミノ基、アルコキシシリル基およびシラノール基などが例示される。

【0022】本発明における部分加水分解縮合物（b）との相溶性の観点より、樹脂（a）中の官能基の割合は、樹脂（a）1グラムあたり1マイクロモル以上であることが好ましい。より好ましい樹脂（a）中の官能基の割合は、樹脂（a）1グラムあたり1～10,000マイクロモルであり、さらに好ましくは1～3,000マイクロモルである。

【0023】これらの官能基が、溶液中で部分加水分解縮合物（b）または後述のカップリング剤（c）と相互作用または反応することにより、均一な溶液が得られ、その結果として均一な塗膜が得られると考えられる。部分加水分解縮合物（b）との相溶性の観点より、樹脂（a）分子中の官能基としては、水酸基またはカルボキシリ基が好ましい。

【0024】本発明における樹脂（a）は、前記官能基を有し、比誘電率が低いものから選ばれる。本発明の低誘電率樹脂組成物により形成された塗膜の比誘電率を3以下にするには、樹脂（a）の比誘電率は3以下である必要があり、さらには2.8以下であることが望ましい。また、200°C以上の温度において、本発明の低誘電率樹脂組成物により形成された塗膜の弾性率は、樹脂（a）の弾性率以上となるものである。樹脂（a）の重量平均分子量は、特に限定されないが、3,000～100,000、特には5,000～500,000、が好ましい。樹脂（a）がフッ素樹脂の場合、フッ素含有量は40～75重量%、特には50～70重量%、が

好ましい。

【0025】このような樹脂（a）としては、例えば、以下の（1）～（4）の樹脂が挙げられ、（1）または（2）の樹脂が好ましい。

（1）官能基を分子内に有し、かつ主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂。

（2）官能基を分子内に有し、かつ主鎖に含フッ素脂肪族構造を有するフッ素樹脂。

（3）官能基を分子内に有する含フッ素縮合系樹脂。

（4）フッ素不含樹脂または上記（1）～（3）以外のフッ素樹脂で官能基を分子内に有するもの。

【0026】（1）のフッ素樹脂としては、2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られるものや、含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーを重合して得られる主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂に官能基を導入したものが挙げられる。

【0027】主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するとは、脂肪族環を構成する炭素原子の1以上が主鎖を構成する炭素連鎖中の炭素原子であり、かつ脂肪族環を構成する炭素原子の少なくとも一部にフッ素原子またはフッ素含有基が結合している構造を有していることを意味する。

【0028】2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーとしては、下記の式（e）、式（f）、式（g）または式（h）で表されるものが例示される。ただし、式（e）～式（h）中のT<sup>1</sup>～T<sup>12</sup>、Y<sup>1</sup>～Y<sup>10</sup>、Z<sup>1</sup>～Z<sup>9</sup>およびW<sup>1</sup>～W<sup>9</sup>は、それぞれ独立にFまたはCF<sub>n</sub>である。

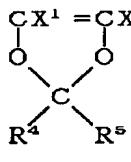
【0029】含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーとしては、下記の式（i）、式（j）または式（k）で表されるものが例示される。ただし、式（i）～式（k）中のX<sup>1</sup>～X<sup>6</sup>はそれぞれ独立にFまたはCF<sub>n</sub>であり、R<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>はそれぞれ独立にF、C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>、またはC<sub>n</sub>F<sub>2n+1-p</sub>H<sub>p</sub>O<sub>q</sub>であり、ここでnは1～5の整数、pは0～5の整数、qは0～2の整数であり、また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>が連結して環を形成していてもよい。

【0030】

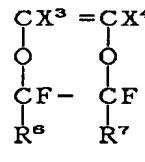
【化1】

7

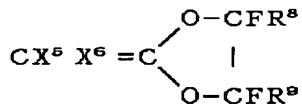
(e)  $CT^1 T^2 = CT^3 CT^4 T^5 CT^6 T^7 CT^8 T^9 CT^{10} = CT^{11} T^{12}$   
(f)  $CY^1 Y^2 = CY^3 OCY^4 Y^5 CY^6 Y^7 CY^8 = CY^9 Y^{10}$   
(g)  $CZ^1 Z^2 = CZ^3 OCZ^4 Z^5 CZ^6 = CZ^7 Z^8$   
(h)  $CW^1 W^2 = CW^3 OCW^4 W^5 OCW^6 = CW^7 W^8$



(i)



(j)



(k)

【0031】2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に脂肪族環構造を有するフッ素樹脂は、特開昭63-238111、特開昭63-238115、特開平7-316235などにて公知である。すなわち、ペルフルオロ(アリルビニルエーテル)、ペルフルオロ(ブテニルビニルエーテル)、ペルフルオロ(ビスビニルオキシメタン)などのモノマーを単独重合、またはこれらのモノマーとラジカル重合性モノマーを共重合して得られるフッ素樹脂である。

【0032】ラジカル重合性モノマーとしては、エチレンなどのオレフィン類、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのペルフルオロオレフィン類およびペルフルオロ(ブチルビニルエーテル)などのペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)類などから選ばれる1種以上が挙げられる。

【0033】また、含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーを重合して得られる主鎖に脂肪族環構造を有するフッ素樹脂は、特公昭63-18964、特開平7-70107などにて公知である。すなわち、ペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1,3-ジオキソールなどの含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーを単独重合、または、これらのモノマーと上記ラジカル重合性モノマーを共重合して得られるフッ素樹脂である。

【0034】また、ペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1,3-ジオキソールなどの含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーとペルフルオロ(アリルビニルエーテル)、ペルフルオロ(ブテニルビニルエーテル)、ペルフルオロ(ビスビニルオキシメタン)などの2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを共重合して得られるフッ素樹脂でもよい。

【0035】主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂は、フッ素樹脂の繰り返し単位中に含フッ素脂肪族環構造を20~100モル%含有するものが透明性、機械的特性などの面から好ましい。

【0036】上記フッ素樹脂(1)における官能基の導

入方法としては、以下の1)~11)の方法が好ましい。

1) 分子内にカルボキシル基などの官能基、またはこれらの前駆体基、例えばアシル基を有する開始剤または連鎖移動剤の存在下で重合を行うことにより、フッ素樹脂の末端基にカルボキシル基を導入する方法。  
2) 分子内にスルホン酸などの官能基、またはこれらの前駆体基を有する開始剤または連鎖移動剤の存在下で重合を行うことにより、フッ素樹脂の末端にスルホン酸基を導入する方法。

【0037】3) 酸素存在下にてフッ素樹脂を高温処理することにより、フッ素樹脂の側鎖、または末端を酸化分解させ、ついでこれを水処理してカルボキシル基を導入する方法。

4) メチルペルフルオロ(5-オキサ-6-ヘプテノエート)などのカルボン酸誘導体基を有するモノマーを共重合させてフッ素樹脂の側鎖にカルボン酸誘導体基を導入する方法。  
5) ペルフルオロ(3,5-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルフィニル)フルオリドなどのスルホン酸誘導体基を有するモノマーを共重合させてフッ素樹脂の側鎖にスルホン酸誘導体基を導入する方法。

【0038】6) カルボン酸誘導体基を加水分解してカルボキシル基に、カルボン酸誘導体基を還元して水酸基に、カルボン酸誘導体基とアミン類を反応させてカルボン酸アミド基に変換する方法。

7) カルボキシル基を還元して水酸基に、カルボキシル基とアミン類を反応させてカルボン酸アミド基に変換する方法。  
8) カルボン酸誘導体基にアンモニアを反応させ、さらに脱水反応を行うことによりニトリル基に変換する方法。

【0039】9) スルホン酸誘導体基を加水分解してスルホン酸基に変換する方法。

10) スルホン酸誘導体基またはスルホン酸基に、アミン類を反応させてスルホン酸アミド基に変換する方法。  
11) カルボキシル基または水酸基にシランカップリング剤などを反応させてアルコキシリル基またはシラノール基を導入する方法。

【0040】次に、フッ素樹脂(2)としては、メチルペルフルオロ(5-オキサ-6-ヘプテノエート)、ペルフルオロ(4,7-ジオキサ-5-メチル-8-ノネノエート)、ペルフルオロ(3,5-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルフィニル)フルオリド、などのカルボン酸誘導体基またはスルホン酸誘導体基を有するモノマーとテトラフルオロエチレンとの共重合体、または、エチレン、ヘキサフルオロブロビレン、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)などから選ばれるモノマーと上記カルボン酸誘導体基またはスルホン酸誘導体基を有するモノマーとテトラフルオロエチレンとの共重合体が挙げられる。

【0041】主鎖に含フッ素脂肪族構造を有するとは、主鎖を構成する炭素連鎖中の炭素原子は脂肪族環を構成する炭素原子を含まず、かつ炭素連鎖中の炭素原子の少なくとも一部にフッ素原子またはフッ素含有基が結合している構造を有することを意味する。

【0042】これらのフッ素樹脂(2)中のカルボン酸誘導体基またはスルホン酸誘導体基を利用して、前述の官能基の導入方法6)～11)と同様にしてカルボキシリ基、水酸基、カルボン酸アミド基、ニトリル基、スルホン酸アミド基、アルコキシシリル基、シラノール基などを導入できる。

【0043】(3)の含フッ素縮合系樹脂としては、特開昭60-104129、特開平3-282874などに記載されている含フッ素ポリイミド樹脂、および米国特許5115082などに記載されている含フッ素ポリ(アリーレンエーテル)樹脂などが例示される。

【0044】(4)のフッ素不含樹脂またはフッ素樹脂としては、ポリキノリン樹脂、Journal of Electronic Materials, pp819, vol.23(1994)などに記載されているポリ(ベンゾシクロブテン)樹脂、エレクトロニクス実装技術pp36, vol.11(1995)などに記載されているアモルファスポリオレフィン樹脂、米国特許5364917などに記載されているバーフルオロシクロブタン環含有樹脂、および米国特許5405677などに記載されている含フッ素芳香族系樹脂などが例示される。

【0045】(3)および(4)の樹脂に官能基を導入する方法としては、(1)の樹脂と同様に末端基を利用する方法、官能基含有成分を共重合する方法などが例示できる。

【0046】本発明の低誘電率樹脂組成物は、前述の官能基を分子内に有する樹脂(a)と、式R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、S<sub>i</sub>(OR<sup>3</sup>)<sub>0.5-n</sub> (式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または相異なる非加水分解性基、R<sup>3</sup>はアルキル基、mおよびnは0≤m+n≤3を満たす0～3の整数)で表されるアルコキシラン類の部分加水分解縮合物(b)を必須成分とする。

【0047】式中の非加水分解性基としては、入手の容易性から炭素数1～14の非加水分解性基から選ばれる

のが好ましい。非加水分解性基は、樹脂(a)または後述のカップリング剤と架橋反応しうる官能基を有してもよい。

【0048】R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が同じ場合は、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>には官能基を有しないものが好ましく、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が異なる場合は、R<sup>1</sup>はエポキシ基、アミノ基などの官能基を有するものまたは含フッ素アルキル基であり、R<sup>2</sup>はR<sup>1</sup>以外の基であることが好ましい。

【0049】非加水分解性基としては、ヤーグリシドキシプロビル基、ヤーアミノプロビル基、アミノフェニル基、N-フェニル-ヤーアミノプロビル基などの反応性基を有する有機基、メチル基、エチル基、プロビル基、ブチル基などのアルキル基、ビニル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、トリフルオロメチル基、トリフルオロプロビル基、ペントフルオロブチル基、ノナフルオロヘキシル基、トリデカフルオロオクチル基、ヘプタデカフルオロデシル基、ヘプタデカフルオロウンデシル基などの含フッ素アルキル基などが好ましい。

【0050】トリフルオロプロビル基などのフッ素原子と水素原子を有する含フッ素アルキル基は、3,3,3-トリフルオロプロビル基のようにアルキル基末端にペルフルオロアルキル基を有するものが化合物の入手の容易性から好ましい。したがって、後述の含フッ素アルコキシラン類中の含フッ素アルキル基はこのような含フッ素アルキル基から選ぶことが好ましい。

【0051】式中のR<sup>3</sup>は部分加水分解のしやすさから、炭素数1～8のアルキル基が好ましい。さらに好ましくは、メチル基、エチル基、プロビル基、ブチル基などの炭素数1～4のアルキル基である。

【0052】本発明における部分加水分解縮合物(b)は、式中m=n=0、m+n=1、m+n=2およびm+n=3であるものから選ばれる1種のみからなる部分加水分解縮合物でもよく、これらから選ばれる2種以上からなる部分加水分解縮合物でもよい。

【0053】ただし、当然ながらm+n=3であるアルコキシラン類は、分子内に加水分解基を1つしか有しておらず、単独では部分加水分解縮合物を形成しえない。したがってm+n=3であるアルコキシラン類は、溶液中でのアルコキシラン類の部分加水分解縮合物の過剰な反応を抑制するなどの目的で、m=n=0、m+n=1またはm+n=2のアルコキシラン類と併用される。m+n=3であるアルコキシラン類は、全アルコキシラン類に対して10モル%以下であることが望ましい。

【0054】m+n=2のアルコキシラン類単独の部分加水分解縮合物は、直鎖状の縮合物を形成し、三次元構造を取りえないため、樹脂の高温での機械特性を改良する効果があまりない。したがってm+n=2のアルコキシラン類は、m=n=0、m+n=1のアルコキシ

シラン類と併用されるのが好ましい。 $m + n = 2$  であるアルコキシシラン類は、全アルコキシシラン類に対して 30 モル%以下であることが望ましい。

【0055】このようなアルコキシシラン類の好ましい例を以下に示す。これらのアルコキシシラン類は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0056】テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロボキシシランなどのテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのモノアルキルトリアルコキシシラン類、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのモノアルケニルトリアルコキシシラン類、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロビルトリメトキシシラン、ベンタフルオロブチルトリメトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロウンデシルトリメトキシシラン、(4-ペルフルオロブチルフェニル)トリメトキシシラン、(4-ペルフルオロヘキシルフェニル)トリメトキシシラン、(4-ペルフルオロオクチルフェニル)トリメトキシシランなどの含フッ素アルコキシシラン類、ヤーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン、ヤーグリシドキシプロビルトリエトキシシランなどのエポキシシラン類、ヤーアミノプロビルメチルジエトキシシラン、ヤーアミノプロビルトリエトキシシランなどの脂肪族アミノシラン類、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、N-フェニル-ヤーアミノプロビルトリメトキシシランなどの含芳香環アミノシラン類。

【0057】これらのアルコキシシラン類中で、含フッ素アルコキシシラン類はフッ素樹脂との相溶性が高く、また、テトラアルコキシシラン類は、加水分解縮合反応が完全に行われれば無機化することから、高温での機械強度の改善に特に適する。

【0058】したがって、低誘電率樹脂としてフッ素樹脂を適用する場合、樹脂との相溶性、高温での機械的強度の改善という点では、両者を混合して用いるのが有効であり、特にはテトラアルコキシシラン類 1 モルに対し、フルオロアルキルシラン類が 0.2 モル以上含まれる部分加水分解縮合物の割合が、部分加水分解縮合物 (b) の 90 重量%以上である場合が好適に用いられる。

【0059】ここで、含フッ素アルコキシシラン類とは、前述の式で表されるアルコキシシラン類の  $R^1$  および  $R'$  から選ばれる 1 つ以上の基にフッ素原子が結合した化合物を意味する。

【0060】アルコキシシラン類の縮合反応は、周知、公知の方法により行いうる。例えば、アルコキシシラン

類を溶剤および触媒の存在下に水を添加して加水分解縮合反応させる方法がある。この場合、必要に応じて加熱を行ってもよい。触媒としては塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸などの有機酸が使用できる。通常、生成物の分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により求めた標準ポリスチレン換算重量平均分子量で 500 ~ 10000 の範囲に設定するのが、樹脂との相溶性、後述する溶剤への溶解性の観点から好ましい。ついで必要に応じて系内に存在する水を蒸留などにより除去し、さらに触媒をイオン交換樹脂などで除去してもよい。

【0061】本発明において、樹脂 (a) と部分加水分解縮合物 (b) の混合溶液を調製するにあたり、溶剤としてこれらを同時に溶解するものを選択することが重要である。

【0062】樹脂 (a) が、前述 (1) の主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂である場合、例えば特開平7-112126に記載のような、非プロトン性含フッ素溶剤とプロトン性含フッ素溶剤の混合物が例示される。ここで特徴的なことは、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂は非プロトン性フッ素溶剤には溶解するが、プロトン性含フッ素溶剤には溶解せず、逆に部分加水分解縮合物 (b) は、プロトン性含フッ素溶剤には溶解するが、非プロトン性含フッ素溶剤には溶解しない場合があり、したがって混合溶剤にすることにより両者を同時に溶解するという点である。

【0063】非プロトン性含フッ素溶剤とは、通常の反応条件下では解離せずプロトンを生じない含フッ素溶剤であり、公知、周知のものが使用できる。ペルフルオロ

ヘキサン、ペルフルオロオクタン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロオクタン [F(CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデカン [F(CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>]などの含フッ素脂肪族炭化水素類、ペルフルオロデカリソ、ペルフルオロシクロヘキサン、ペルフルオロ(1, 2-ジメチルシクロブタン)などの含フッ素脂環式炭化水素類、ペルフルオロトリベンチルアミン、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロトリプロピルアミンなどの含フッ素アルキルアミン類、HCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>などのフルオロエーテル類、ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)などの含フッ素環状エーテルが例示される。これらを 2 種以上混合して使用してもよい。

【0064】プロトン性含フッ素溶剤とは解離してプロトンを生じやすい含フッ素溶剤であり、公知、周知のものが使用できる。CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHなどの含フッ素アルコールが好適に例示される。これらを 2 種以上併用してもよい。

【0065】非プロトン性含フッ素溶剤とプロトン性含フッ素溶剤の混合比は、フッ素樹脂と部分加水分解縮合物との両者が溶解するように選定する。フッ素樹脂中に官能基を有するため、溶液中でのフッ素樹脂と部分加水分解縮合物との相溶性が高く、両者の均一な溶液が得られるのが特徴である。

【0066】また、アルコキシシラン類の部分加水分解縮合物が含フッ素アルコキシシラン類の部分加水分解縮合物を含有する場合、その組成によっては非プロトン性含フッ素溶剤に溶解するので、その場合プロトン性含フッ素溶剤の添加は必要ないか、またはごく少量の添加で均一な混合溶液を作成できる。

【0067】樹脂(a)が前述(2)の主鎖に含フッ素脂肪族構造を有するフッ素樹脂の場合、特開平2-48579に記載のようなアルコール類、ケトン類、有機酸類、アルデヒド類、アミン類などの親水性有機溶剤と水の混合溶剤、または特開平7-76644に記載のような含酸素炭化水素溶剤および含フッ素化合物溶剤の混合溶剤が例示される。

【0068】含酸素炭化水素溶剤としては、メタノール、エタノール、ブロノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類が挙げられる。含フッ素化合物溶剤としては、前述の非プロトン性含フッ素溶剤、プロトン性含フッ素溶剤などが挙げられる。

【0069】樹脂(a)が前述(3)または(4)の場合、その樹脂に適した公知、周知の溶剤を用いればよく、例えばN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、キシレン、テトラヒドロフラン、ケトン類、ラクトン類などが例示される。

【0070】樹脂(a)と、部分加水分解縮合物(b)の混合溶液の調製方法は、結果として均一な溶液が作成できれば特に限定されず、次の(1)～(3)の方法が例示される。

【0071】(1)部分加水分解縮合物(b)の溶液と、樹脂(a)の溶液とをあらかじめ別途調製し、両者を混合する方法。この場合、部分加水分解縮合物(b)の溶液は、樹脂(a)の溶液と相溶する溶剤中で直接作成する場合と、樹脂(a)の溶液と相溶しない溶剤中で合成した後に、公知の溶剤置換法により相溶性のある溶剤の溶液とする場合がある。後者は、樹脂(a)の溶液と相溶する溶剤中ではアルコキシシラン類の加水分解縮合反応が充分に進行しない場合、または縮合物の重合度を制御しにくい場合などに用いられる。

【0072】(2)アルコキシシラン類を、あらかじめ調製した樹脂(a)の溶液に溶解させ、その溶液中で部分加水分解縮合反応を行う方法。

【0073】(3)部分加水分解縮合物(b)の溶液を

あらかじめ調製し、そこに樹脂(a)を添加して溶解せしめる方法。

【0074】樹脂(a)と、部分加水分解縮合物(b)の組成比は、目的に合わせて任意の割合に設定でき、通常、樹脂(a)100重量部に対して部分加水分解縮合物(b)を3～400重量部、特には10～150重量部、配合するのが好ましい。部分加水分解縮合物(b)の割合が少なすぎると、機械物性が充分に改善できず、多すぎると樹脂が本来有する電気特性、低吸水性といった特性を損なう恐れがある。

【0075】樹脂(a)と部分加水分解縮合物(b)の間で架橋反応が起こる場合の方が、樹脂(a)と部分加水分解縮合物(b)の相溶性が良くなり、塗膜の相分離を抑制し、高温での機械強度がより改善される。樹脂(a)と部分加水分解縮合物(b)の間の架橋反応は、溶液の状態で反応していても、塗膜を形成する過程で反応が起こってもよいが、溶液の状態で一部反応している方が、樹脂(a)と部分加水分解縮合物(b)の相溶性は良くなる。そのため、溶液調整の際に反応が起きるよう、必要に応じて溶液を加熱しながら攪拌してもよい。

【0076】樹脂(a)と部分加水分解縮合物(b)の間で架橋反応をさせる方法としては、次の(1)または(2)の方法が例示され、(2)の方法がより好ましい。

(1)樹脂(a)の官能基が部分加水分解縮合物(b)と直接架橋反応する方法。

(2)樹脂(a)の官能基と部分加水分解縮合物(b)がカップリング剤(c)を介して架橋反応する方法。

【0077】本発明における上記カップリング剤(c)とは、加水分解性基〔部分加水分解縮合物(b)と反応可能な部位〕と非加水分解性基を有するケイ素系化合物、チタン系化合物、アルミニウム系化合物などの化合物であって、かつ樹脂(a)の官能基と反応可能な部位を持つ化合物を意味する。

【0078】非加水分解性基は末端の炭素原子でケイ素原子、チタン原子、アルミニウム原子などに結合している。1つ以上の非加水分解性基は、樹脂(a)の官能基と反応可能な部位を有する。

【0079】加水分解性基としては、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシリオキシ基、アリールオキシ基、アミノキシ基、アミド基、ケトオキシム基、イソシアネート基、ハロゲン原子などが例示される。好ましくはアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基などの1価アルコールの水酸基の水素原子を除いた基である。特にアルコキシ基が好ましく、その炭素数は8個以下、特に1～4個、が好ましい。

【0080】樹脂(a)の官能基と反応可能な部位としては、アミノ基、エポキシ基などが好ましく、これらの基は通常上記非加水分解性基中に有する。

【0081】カップリング剤(c)としてはシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤などが好ましい。このシラン系カップリング剤は、部分加水分解縮合物ではない点で本発明の低誘電率樹脂組成物中の(b)成分とは異なる。

【0082】(1)の方法の例としては、樹脂(a)の官能基がカルボキシル基で、部分加水分解縮合物(b)としてアミノ基有する場合、または、樹脂(a)の官能基がアルコキシシリル基、シラノール基である場合が示される。

【0083】(2)の方法の例としては、樹脂(a)の官能基がカルボキシル基で、カップリング剤(c)としてカルボキシル基と結合可能な官能基を有するシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤を添加する場合が示される。このようなカップリング剤(c)としてはエポキシシラン類、アミノシラン類などのシラン系カップリング剤が好適であり、さらにはアミノシラン類がカルボキシル基との反応性および結合の耐湿、耐久性の観点から、より好ましい。

【0084】アミノシラン類としては、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシランなどの脂肪族アミノシラン類、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、N-フェニル $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシランなどの含芳香環アミノシラン類が例示される。特に、含芳香環アミノシラン類は耐熱性が高く、好適に採用される。

【0085】上記(1)および(2)の方法において、アミノシラン類を使用する場合、量が多すぎると液の粘度安定性が低下し、塗膜の電気特性を損なう恐れがあり、塗膜の高温での機械特性も一定量以上添加しても改善されないことから、カルボン酸基1モルに対し、アミノシラン類0.1~1.0モルが適当である。

【0086】さらに、アミノシラン類を添加すると粘度安定性が低下する場合、溶液中での過剰な反応を抑制し、粘度安定性を向上させるために、アミノ基に変換し得る官能基を有するシラン類を用いてもよい。イミノ基を有するシラン類は、そのままではアミノシラン類として作用せずに、水と反応することによりケトン類とアミノシラン類に分解するので、溶液の水分量を調節することにより、溶液中での過剰な反応を抑制できる。

【0087】また、アミノシラン類の有無にかかわらず、樹脂(a)と部分加水分解縮合物(b)の混合溶液は、加水分解縮合物が経時に縮合反応を起こし、粘度安定性が悪い場合がある。このような場合、液中にテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシランなどのアルキルアルコキシラ

ン類を共存させておくと改善される傾向にあり、ポットライフ向上の方法として好ましく採用される。

【0088】樹脂(a)と部分加水分解縮合物(b)を合計した溶液中の固形分濃度は、それが溶解する範囲で、所望の溶液粘度またはコーティング膜の膜厚などの観点から適宜選択すればよい。例えば膜厚0.1~5μmのコーティング膜をスピンドル法にて得ようとする場合、一般には固形分濃度を1~15重量%に設定すればよい。

10 【0089】本発明の低誘電率樹脂組成物には、目的に応じて接着性向上剤、界面活性剤などの添加剤を配合できる。特に樹脂(a)中の官能基、または部分加水分解縮合物(b)のアルコキシシリル基、シラノール基と反応しうる接着性向上剤を添加すると、下地との密着性が向上する、塗膜強度が向上する、などの効果が得られる。

20 【0090】本発明の低誘電率樹脂組成物により物品上にコーティング膜を作成する方法としては、溶媒を含む本発明の低誘電率樹脂組成物を物品に塗布した後に、加熱乾燥して溶媒を揮発させる方法が好ましい。この際、下地との充分な密着性を確保するために、下地表面を樹脂(a)の官能基および/または部分加水分解縮合物(b)と反応可能な部位と、下地表面と結合可能な部位を併有する化合物で処理してもよい。

30 【0091】本組成物の塗布方法としては、スピンドル法、ディッピング法、ボッティング法、ダイコート法、スプレーコート法などが例示され、コーティング対象である物品の形状、必要膜厚などから適宜選択すればよい。本組成物を、半導体素子バッファコート膜、半導体素子バッシベーション膜、半導体素子層間絶縁膜または半導体素子 $\alpha$ 線遮蔽膜に適用する場合、膜厚の面内分布の均一性からスピンドル法が好ましい。多層配線板層間絶縁膜に適用する場合、スピンドル法とともに、より高い液歩留りである方法として、ダイコート法が好ましい。

40 【0092】塗膜を形成するためには、溶媒を揮発させ、かつアルコキシラン類の部分加水分解縮合物を硬化させるために塗布後のペーク工程を要する。ペーク条件は、塗膜厚などにより適宜選択すればよいが、充分な硬化反応のためには通常200~450°Cの最終ペークが必要である。

【0093】アルコキシラン類の部分加水分解縮合物を充分に硬化させ、未反応のアルコキシシリル基またはシラノール基が残存しないようにするには、好ましくは300~450°C、より好ましくは320°C~450°Cの最終ペークが必要である。未反応のアルコキシシリル基またはシラノール基は、それ自体が塗膜の比誘電率を上昇させる原因となり、さらには吸水部位となりうることで水による比誘電率の上昇の原因となるために、塗膜中にできるだけ残存しないことが望ましい。

【0094】塗膜の表面平滑性を確保する、または塗膜の微細スペース埋込性を向上させるなどの目的で、50～250°C程度のプリベーク工程を追加したり、ペーク工程を何段階かに分けて実施することもできる。

【0095】また、目的に応じて本組成物より形成した塗膜と他の膜を複合化させて使用できる。例えば、半導体素子バッシャーション膜または半導体素子層間絶縁膜に適用する場合、本組成物より形成した膜の下層および／または上層に無機膜が形成される場合がある。無機膜とは、シリコン酸化膜に必要に応じてリンおよび／またはホウ素をドープしたいわゆるPSG膜またはBPSG膜、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜などを意味する。

【0096】金属配線と本組成物より形成した膜との間に無機膜を形成することによって、金属配線の剥がれを防止したり、本組成物より塗膜を形成する際、硬化時に発生する水分の下方への拡散が防止され、デバイス特性劣化を防止できる。450°C以上の熱が加わると金属配線層が変質するために、無機膜はそれ以下の温度で形成できることを要する。

【0097】具体的には、化学気相成長(CVD)法、例えば常圧CVD法、プラズマCVD法により形成される膜が好適に採用される。また、上層への無機膜の形成は、本組成物より形成した塗膜を、いわゆるエッチバック法またはCMP(ケミカル・メカニカル・ポリッシング)法によりある程度削ってから行ってもよい。

【0098】上層に無機膜を形成する場合、無機膜の組成または形成方法によっては、本組成物より形成した塗膜との密着性が悪い、または無機膜形成時に膜減りするなどダメージを受ける場合があるが、これらを解決するためには以下の(1)または(2)の方法が例示される。

【0099】(1)無機膜を多層構造とする方法。シリコン酸化膜をプラズマCVD法により形成しようとする場合、用いるガス組成によっては膜減りが発生するときがある。このような際に、まずシリコン窒化膜または常圧CVD-シリコン酸化膜などの膜減りを引き起こさない無機膜をごく薄く形成し、次いで、これをバリア層としてシリコン酸化膜を形成する方法などが例示される。

【0100】(2)あらかじめ本組成物より形成した塗膜をエネルギー線で処理することにより表面を活性化させた後に、無機膜を形成する方法。本方法は、無機膜との界面の密着性を向上させる効果を有する場合がある。エネルギー線処理としては光を含む広義の意味での電磁波の利用による処理、すなわちUV光照射、レーザ光照射、マイクロ波照射、または電子線を利用する処理、すなわち電子線照射、グロー放電処理、コロナ放電処理、プラズマ処理などの処理が例示される。

【0101】これらのうち半導体素子の量産工程に対応

しうる好適な処理方法としては、UV光照射、レーザ光照射、コロナ放電処理、プラズマ処理が例示される。プラズマ処理は半導体素子に与えるダメージが小さく、望ましい。

【0102】プラズマ処理を行う装置としては装置内に所望のガスを導入でき、電場を印加できるものであれば特に限定されず、市販のパレル型、平行平板型のプラズマ発生装置を適宜使用できる。

【0103】プラズマ装置へ導入するガスとしては、表面を有効に活性化するものであれば特に限定されず、アルゴン、ヘリウム、窒素、酸素、またはこれらの混合ガスなどが例示される。さらには、有効に本組成物より形成した塗膜の表面を活性化させ、このときに膜減りもほとんどのガスとして、窒素と酸素の混合ガスおよび窒素ガスが好ましく例示される。

【0104】半導体素子バッファコート膜、半導体素子バッシャーション膜、半導体素子層間絶縁膜、半導体素子 $\alpha$ 線遮蔽膜または多層配線板層間絶縁膜に適用する場合、本組成物より形成した塗膜の微細加工を要する場合がある。この場合、前述のエネルギー線処理、特にプラズマ処理は、フォトリソグラフィ用のフォトレジストを塗布する際のはじきの防止に有効である。微細加工方法としては、ウェットエッチング法、ドライエッチング法など公知、周知の方法が適用でき、特にCF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>などのフッ素化炭化水素系のガスを用いたプラズマドライエッティング法が好適である。

【0105】なお、本発明における半導体素子とは、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、パリスタ、サイリスタなどの個別半導体、DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ)、SRAM(スタティック・ランダム・アクセス・メモリ)、EPROM(イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ)、マスクROM(マスク・リード・オンリー・メモリ)、EEPROM(エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ)、フラッシュメモリなどの記憶素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASICなどの理論回路素子、MMIC(モノリシック・マイクロウェーブ集積回路)に代表される化合物半導体などの集積回路素子、混成集積回路(ハイブリッドIC)、発光ダイオード、電荷結合素子などの光電変換素子などを意味する。

【0106】本組成物より形成した塗膜を半導体素子のバッファコート膜、バッシャーション膜、層間絶縁膜、または $\alpha$ 線遮蔽膜として適用することにより、低誘電率、高絶縁耐圧といった優れた電気特性による素子の信号伝搬遅延時間の低減などの高性能化を達成でき、かつ高温域における優れた機械物性による高信頼性化を図れる。

【0107】本発明における多層配線板とは、MCMなどの高密度配線板を含む。本組成物より形成した塗膜を

層間絶縁膜として適用することにより、上記と同じく信号伝搬遅延時間の低減などの高性能化と同時に高信頼性化を達成できる。

## 【0108】

## 【実施例】

「例1（合成例）」ベルフルオロ（ブチルビニルエーテル）35g、イオン交換水150g、メタノール20gおよび重合開始剤として $((CH_3)_2CHOCO$ O)<sub>2</sub>90mgを、内容積200ccの耐圧ガラス製オートクレーブに入れ、系内を3回窒素で置換した後、40°Cで22時間懸濁重合を行って環化重合ポリマー（以下、ポリマーAという）を得た。

【0109】ポリマーAの固有粘度[η]は、ベルフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）中30°Cで0.2d1/gであった。さらに、ポリマーAを空気中300°Cで3時間熱処理した後に、水中に浸漬して官能基を分子内に有するポリマー（以下、ポリマーBという）を得た。

【0110】ポリマーBのIRスペクトルにはカルボキシル基に帰属されるピークが確認され、カルボキシル基量は、0.03ミリモル/gポリマーであった。ポリマーBの比誘電率εは2.1、200°Cにおける弾性率Eは1MPa以下であった。

【0111】さらにポリマーBを水素化ホウ素ナトリウム存在下、ジクロロベンタフルオロエタン/1-ブロバノール中に浸漬して、5時間還流させた後に、洗浄、乾燥を行い、官能基を分子内に有するポリマー（以下、ポリマーCという）を得た。ポリマーCのIRスペクトルには水酸基に帰属されるピークが確認された。ポリマーCの比誘電率εは2.1、200°Cにおける弾性率Eは1MPa以下であった。

【0112】「例2（合成例）」ベルフルオロ（ブチルビニルエーテル）40g、メチルベルフルオロ（5-オキサ-6-ヘプテノエート）1.6g、イオン交換水150gおよび重合開始剤として $((CH_3)_2CHOCOO$ )<sub>2</sub>90mgを、内容積200ccの耐圧ガラス製オートクレーブに入れ、系内を3回窒素で置換した後、40°Cで24時間懸濁重合を行い、ポリマーを30g得た。

【0113】このポリマーの固有粘度[η]は、ベルフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）中30°Cで0.34d1/gであった。さらに、このポリマーのメチルエステル基を周知の方法で加水分解させ、0.12ミリモル/gポリマーのカルボキシル基を有するポリマー（以下、ポリマーDという）を得た。ポリマーDの比誘電率εは2.1、200°Cにおける弾性率Eは1MPa以下であった。

【0114】「例3（合成例）」ベルフルオロ（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）、ベルフルオロ（ブチルビニルエーテル）とメチルベルフルオロ

（5-オキサ-6-ヘプテノエート）をラジカル共重合し、ガラス転移温度160°Cのポリマーを得た。このポリマーの固有粘度[η]は、ベルフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）中30°Cで0.43d1/gであった。このポリマーを例2と同様に加水分解し、0.15ミリモル/gポリマーのカルボキシル基を有するポリマー（以下、ポリマーEという）を得た。ポリマーEの比誘電率εは2.1、200°Cにおける弾性率Eは1MPa以下であった。

10 【0115】「例4（合成例）」テトラフルオロエチレンとメチルベルフルオロ（5-オキサ-6-ヘプテノエート）を $((CH_3)_2CHOCOO$ )<sub>2</sub>を開始剤として、40°C、7.0kg/cm<sup>2</sup>の条件でバルク重合させて得られた共重合体を加水分解し、1.3ミリモル/gポリマーのカルボキシル基を有するポリマー（以下、ポリマーFという）を得た。ポリマーFの比誘電率εは2.4、200°Cにおける弾性率Eは100MPa以下であった。

20 【0116】「例5（合成例）」反応容器中で、テトラメトキシシランおよびCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>をモル比1:0.5の割合でメタノール中に溶解させ、さらに硝酸と水を加えた後に室温で72時間反応させた。次いで、反応液をイオン交換樹脂塔を通過させて硝酸を除去した後、溶媒をCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHに置換し部分加水分解縮合物の溶液を得た。この溶液の固形分濃度を10重量%に調整した溶液（以下、溶液Uという）を得た。この部分加水分解縮合物の重量平均分子量は1,050(GPCにより求めた標準ポリスチレン換算値)であった。

30 【0117】「例6（合成例）」反応容器中で、テトラメトキシシランおよびメチルトリメトキシシランをモル比1:1の割合で、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH中に溶解させ、さらに硝酸を加えた後に70°Cで5時間反応させた。次いで反応液をイオン交換樹脂塔を通過させて硝酸を除去し、部分加水分解縮合物の溶液（以下、溶液Xという）を得た。溶液Xの固形分濃度は15重量%であった。

【0118】「例7（合成例）」反応溶媒として、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHのかわりにCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHを用いた以外は例5と同様にして、部分加水分解縮合物の溶液（以下、溶液Yという）を得た。溶液Yの固形分濃度は15重量%であった。

40 【0119】「例8（合成例）」反応容器中で、テトラメトキシシランおよびCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>をモル比1:0.5の割合でCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH中に溶解させ、さらに硝酸と水を加えた後に室温で72時間反応させた。次いで、反応液をイオン交換樹脂塔を通過させて硝酸を除去し、部分加水分解縮合物の溶液（以下、溶液Zという）を得た。溶液Zの固形分濃度は13重量%であった。

【0120】「例9～21（実施例）、例22～23（比較例）」例1～4で得られたポリマーA、B、C、D、EおよびFと、例5～8で得られたアルコキシラン類の部分加水分解縮合物の溶液U、X、YおよびZと、表1に示す化合物を用いて表2に示す組成の溶液を調製した。このとき、例12、例13、および例14では、溶液調製後、ポリマーとアルコキシラン類の部分加水分解縮合物をAPMSを介して架橋反応させるために40°Cで3時間攪拌を行った。

【0121】なお、表2において、溶剤の組成比は重量比を、縮合物、MTESおよびAPMSの量は固形分ボリマー100重量部に対する重量部を示し、すべての組成物はポリマー濃度が3重量%となるように調製した。

【0122】次に、それぞれの組成物について下記(A)の評価を行った。一方、組成物溶液よりキャスト法にて塗膜を形成し、下記(B)～(D)の評価を行った。これらの結果を表3に示す。なお、ピークは100°Cで2時間、ついで200°Cで1時間、ついで350°Cで1時間の条件で行った。

【0123】(A) 溶液外観：目視にて溶液の外観を調べた。

(B) 塗膜外観：目視により塗膜の外観を調べた。

(C) 弹性率Eおよび線膨張係数 $\alpha$ の測定：TMA（サーマル・メカニカル・アナリシス）法により、室温および200°Cにおける弾性率E（単位：MPa）と、室温から100°Cまでの間での線膨張係数 $\alpha$ （単位：ppm/°C）を測定した。ポリマーB～Fの弾性率Eも同様にして測定した。

(D) 比誘電率 $\epsilon$ ：キャパシタンス測定により、周波数100MHzでの値を求めた。ポリマーB～Fの比誘電率 $\epsilon$ も同様にして測定した。

【0124】「例24（実施例）」例13で得られた組成物溶液をスピンドルコーターで塗布し、100°Cで1時

間、ついで250°Cで1時間、ついで400°Cで1時間のピークを行い、厚さ0.5μmの塗膜を形成したシリコンウェハを2枚作成した。次いで、一方のウェハ上にスパッタリング法により1μm厚のアルミニウム膜を形成し、他方のウェハ上に以下の方法でプラズマCVD膜を形成した。まず、モノシラン、アンモニアおよび窒素混合ガスにより、シリコン窒化膜を50nm形成し、続いてモノシランと二窒化酸素混合ガスにより、500nm厚のシリコン酸化膜を形成した。続いて両ウェハを、水素雰囲気下400°Cで30分ピークを行い、熱ストレスによるクラック耐性を金属顕微鏡にて調べた。結果を表4に示す。

【0125】「例25（実施例）、例26（実施例）、例27（比較例）」組成物溶液を、それぞれ例18で得られたもの（例25）、例20で得られたもの（例26）、例22で得られたもの（例27）、に変更した以外は例24と同様の評価を行った。結果を表4に示す。

【0126】

【表1】

略称	化合物名
FTBA	ペルフルオロトリブチルアミン
TFOA	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
PFPA	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
ETOH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
MTES	メチルトリエトキシラン
APMS	アミノフェニルトリメトキシラン

【0127】

【表2】

例	ポリマー種類	溶剤		結合物		MTES量	APMS量
		種類	組成比	種類	量		
9	B	FTBA/TFOA	87/13	X	10	40	4
10	C	FTBA/TFOA	85/15	X	10	40	0
11	D	FTBA/PFFPA	95/5	U	10	0	0
12	D	FTBA/PFFPA	95/5	U	10	0	4
13	D	FTBA/PFFPA	95/5	U	70	0	4
14	D	FTBA/PFFPA	95/5	U	150	0	4
15	D	FTBA/TFOA	85/15	X	10	40	4
16	D	FTBA/TFOA	87/13	X	70	40	4
17	D	FTBA/PFFPA	96/4	Y	10	0	4
18	D	FTBA/PFFPA	98/2	Z	70	0	4
19	E	FTBA/TFOA	85/15	X	70	40	4
20	F	ETOH/PFFPA	70/30	Y	70	40	9
21	F	ETOH/PFFPA	70/30	Y	70	40	0
22	B	FTBA	100	-	0	0	4
23	A	FTBA/TFOA	85/15	X	10	40	4

[0128]

\* \* [表3]

例	溶液外観	塗膜外観	E(室温)	E(200°C)	$\alpha$	$\epsilon$
9	均一	均一	1200	310	61	2.2
10	均一	均一	1200	230	-	2.2
11	均一	均一	1200	350	52	2.1
12	均一	均一	1200	710	32	2.2
13	均一	均一	1300	1300	20	2.3
14	均一	均一	1400	1500	14	2.4
15	均一	均一	1200	540	58	2.2
16	均一	均一	1300	1100	-	2.4
17	均一	均一	1200	600	-	2.1
18	均一	均一	1400	1400	18	2.2
19	均一	均一	1100	1000	40	2.2
20	均一	均一	600	550	52	2.6
21	均一	均一	600	430	60	2.6
22	均一	均一	1200	<1	74	2.1
23	相分離	塗膜形成不可能なため、測定できず				

[0129]

【表4】

例	A1膜	CVD膜
24	クラック無し	クラック無し
25	クラック無し	クラック無し
26	クラック無し	クラック無し
27	クラック発生	クラック発生

50 [0130]

【発明の効果】本発明の組成物をコーティングすることにより、高温域における機械物性が、通常の低誘電率樹脂に比べて著しく改善され、かつ均一な塗膜を得ることができ、高温に曝された場合の信頼性が大幅に向上下す \*

\* る。特に半導体素子または多層配線板に適用する場合、その低い誘電率により信号伝搬遅延時間の短縮が達成できるとともに、製造工程および実装工程での加熱工程に充分耐えうるため、信頼性を低下させることがない。

## フロントページの続き

(72)発明者 青崎 耕  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 松倉 郁生  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 成田 武憲  
茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 森嶋 浩之  
茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 内村 傑一郎  
茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成14年9月11日(2002.9.11)

【公開番号】特開平9-143420  
 【公開日】平成9年6月3日(1997.6.3)  
 【年通号数】公開特許公報9-1435  
 【出願番号】特願平8-229117

## 【国際特許分類第7版】

C09D 127/12 PFJ  
 183/04 PMU

## 【F1】

C09D 127/12 PFJ  
 183/04 PMU

## 【手続補正書】

【提出日】平成14年6月24日(2002.6.24)  
 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】以下の(a)および(b)を含む低誘電率樹脂組成物であって、この組成物より形成した塗膜の比誘電率が3以下であることを特徴とする低誘電率樹脂組成物。

(a) 官能基を分子内に有し、かつ溶剤に可溶な樹脂。  
 (b) 式R<sup>1</sup>•R<sup>2</sup>•S i (OR<sup>3</sup>)<sub>m</sub>... (式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または相異なる非加水分解性基、R<sup>3</sup>はアルキル基、mおよびnは0≤m+n≤3を満たす0~3の整数)で表されるアルコキシシラン類の部分加水分解縮合物。

【請求項2】カップリング剤(c)をさらに含む請求項1に記載の組成物。

【請求項3】樹脂(a)と部分加水分解縮合物(b)がカップリング剤(c)を介して架橋した反応物を含む請求項2に記載の組成物。

【請求項4】樹脂(a)が、官能基を分子内に有しあつ主鎖に含フッ素脂肪族環構造または含フッ素脂肪族構造を有するフッ素樹脂である請求項1~3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】部分加水分解縮合物(b)がテトラアルコキシシラン類の部分加水分解縮合物および含フッ素アルコキシシラン類の部分加水分解縮合物から選ばれる少なくとも1種である請求項1~4のいずれかに記載の組成物。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】本発明は、半導体素子または多層配線板の製造歩留りや長期信頼性を損なわず、かつ微細化、高密度化、高集積化を達成するのに不可欠な比誘電率3以下を同時に満たす塗膜を形成できる低誘電率樹脂組成物を提供する。本発明の低誘電率樹脂組成物により形成された塗膜は、低誘電率樹脂と、部分加水分解縮合物(b)の硬化物とが均一に複合化されており、樹脂の電気特性をできるかぎり維持したまま、高温での弾性率、線膨張係数などの機械的特性を向上させうる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】上記(1)のフッ素樹脂における官能基の導入方法としては、以下の1)~11)の方法が好ましい。

1) 分子内にカルボキシル基などの官能基、またはこれらの前駆体基、例えばアシル基を有する開始剤または連鎖移動剤の存在下で重合を行うことにより、フッ素樹脂の末端基にカルボキシル基を導入する方法。

2) 分子内にスルホン酸などの官能基、またはこれらの前駆体基を有する開始剤または連鎖移動剤の存在下で重合を行うことにより、フッ素樹脂の末端にスルホン酸基を導入する方法。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】3) 酸素存在下にてフッ素樹脂を高温処理

することにより、フッ素樹脂の側鎖、または末端を酸化分解させ、ついでこれを水処理してカルボキシル基を導入する方法。

4) メチルペルフルオロ(5-オキサ-6-ヘプテノエート)などのカルボン酸誘導体基を有するモノマーを共重合させてフッ素樹脂の側鎖にカルボン酸誘導体基を導入する方法。

5) ペルフルオロ(3,5-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルフィニル)フルオリドなどのスルホン酸誘導体基を有するモノマーを共重合させてフッ素樹脂の側鎖にスルホン酸誘導体基を導入する方法。

#### 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0040】次に、(2)のフッ素樹脂としては、メチルペルフルオロ(5-オキサ-6-ヘプテノエート)、ペルフルオロ(4,7-ジオキサ-5-メチル-8-ノネノエート)、ペルフルオロ(3,5-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルフィニル)フルオリド、などのカルボン酸誘導体基またはスルホン酸誘導体基を有するモノマーとテトラフルオロエチレンとの共重合体、または、エチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)などから選ばれるモノマーと上記カルボン酸誘導体基またはスルホン酸誘導体基を有するモノマーとテトラフルオロエチレンとの共重合体が挙げられる。

#### 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0042】これら(2)のフッ素樹脂中のカルボン酸誘導体基またはスルホン酸誘導体基を利用して、前述の官能基の導入方法6)～11)と同様にしてカルボキシル基、水酸基、カルボン酸アミド基、ニトリル基、スルホン酸アミド基、アルコキシシリル基、シラノール基などを導入できる。

#### 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0049】非加水分解性基としては、アグリシジルオキシプロビル基、アーアミノプロビル基、アミノフェニル基、N-フェニル-アーアミノプロビル基などの反応性基を有する有機基、メチル基、エチル基、プロビル基、ブチル基などのアルキル基、ビニル基などのアルケ

ニル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、トリフルオロメチル基、トリフルオロプロビル基、ベンタフルオロブチル基、ノナフルオロヘキシル基、トリデカフルオロオクチル基、ヘプタデカフルオロデシル基、ヘプタデカフルオロウンデシル基などの含フッ素アルキル基などが好ましい。

#### 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0056】テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロビルオキシシランなどのテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのモノアルキルトリアルコキシシラン類、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのモノアルケニルトリアルコキシシラン類、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロビルトリメトキシシラン、ベンタフルオロブチルトリメトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロウンデシルトリメトキシシラン、(4-ペルフルオロブチルフェニル)トリメトキシシラン、(4-ペルフルオロヘキシルフェニル)トリメトキシシラン、(4-ペルフルオロオクチルフェニル)トリメトキシシランなどの含フッ素アルコキシシラン類、アグリシジルオキシプロビルトリメトキシシラン、アグリシジルオキシプロビルトリエトキシシランなどのエポキシシラン類、アーアミノプロビルメチルジエトキシシラン、アーアミノプロビルトリエトキシシランなどの脂肪族アミノシラン類、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、N-フェニル-アーアミノプロビルトリメトキシシランなどの含芳香環アミノシラン類。

#### 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0099】(1)無機膜を多層構造とする方法。シリコン酸化膜をプラズマCVD法により形成しようとする場合、用いるガス組成によっては膜減りが発生するときがある。このような際に、まずシリコン窒化膜または常圧CVD-シリコン酸化膜などの膜減りを引き起こさない無機膜をごく薄く形成し、次いで、これをバリア層としてシリコン酸化膜を形成する方法などが例示される。